

PRODUCTION OF IMPACT-RESISTANT RESIN

Patent Number: JP3054220
Publication date: 1991-03-08
Inventor(s): KOMIYA TAKESHI; others: 02
Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3054220
Application Number: JP19890187460 19890721
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G61/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To improve the impact resistance and heat stability by conducting the metathesis ring-opening polymn. of a monomer comprising a specific norbornene deriv. in the presence of an unsatd. rubber polymer and hydrogenating the resulting graft copolymer.

CONSTITUTION: The metathesis ring-opening polymn. of a monomer comprising a norbornene deriv. of formula I (wherein A and B are each H or 1-10C hydrocarbon group; X and Y are each A, halogen, halogenated 1-10C hydrocarbon group, formula II to V, etc.; R<1> is 1-20C hydrocarbon group; n is 0-10; and m is 0 or 1) (e.g. tetracyclo[4,4,0,1<2>, <5>1<7>, <10>]-3-dodecene deriv.) with, if necessary, an unsatd. cyclic compd. copolymerizable with the norbornene deriv. is conducted in the presenc eof 1-60wt. % unsatd. rubbery polymer (e.g. styrene-butadiene rubber) to produce a graft copolymer. The graft copolymer is reacted with hydrogen gas in the presence of a hydrogenation catalyst under normal pressure to 300atm at 0-200 deg.C to a degree of hydrogenation of 50% or higher, pref. 80% or higher.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平3-54220

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 61/08

識別記号

NLH

庁内整理番号

8215-4J

④ 公開 平成3年(1991)3月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑬ 発明の名称 耐衝撃性樹脂の製造方法

⑭ 特 願 平1-187460

⑭ 出 願 平1(1989)7月21日

⑯ 発 明 者 小 宮 全 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑯ 発 明 者 久 富 雅 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑯ 発 明 者 飯 尾 章 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑱ 代 理 人 弁理士 大井 正彦

明 細 書

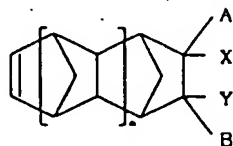
1. 発明の名称

耐衝撃性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) ゴム質不飽和重合体の存在下において、下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性不飽和環状化合物をメタセシス開環重合させて得られる共重合体を、更に水素添加することを経験とする耐衝撃性樹脂の製造方法。

一般式(1)



(式中AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、

XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換さ

れた炭素数1~10の炭化水素基、

 $(-CH_2)_n \cdot COOR'$ 、 $(-CH_2)_n \cdot OCOR'$ 、 $(-CH_2)_n \cdot OR'$ 、 $(-CH_2)_n \cdot CN$ 、 $(-CH_2)_n \cdot CONR^2R^3$ 、 $(-CH_2)_n \cdot COOZ$ 、 $(-CH_2)_n \cdot OCOZ$ 、 $(-CH_2)_n \cdot OZ$ 、 $(-CH_2)_n \cdot W$ または XとYから組成された
$$\begin{array}{c} -CO \\ >O \\ -CO \end{array} \text{ 若しくは } \begin{array}{c} -CO \\ >NR' \\ -CO \end{array}$$
 を示し、

XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基(ここで、 R' 、 R^2 、 R^3 および R' は炭素数1~20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された炭化水素基、Wは SiR^4 、 D_{3-6} (R^4 は炭素数1~10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、 $-OCOR^5$ または $-OR^6$ (R^5 は炭素数1~10の炭化水素基を示す)、 p は0~3の整数を示す)、 n は0~10の整数を示す。)であり、

 m は0または1である。))。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、優れた耐衝撃性および優れた熱安定性を有する耐衝撃性樹脂の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

耐衝撃性熱可塑性樹脂を得る方法として、従来より、ゴム質不飽和重合体の存在下で、ノルボルネン誘導体をメタセシス触媒を用いて開環重合させる方法が特公昭57-21524号公報により知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、このような方法により得られる共重合体よりなる樹脂は、炭素-炭素不飽和と二重結合を含んでいるため、熱劣化しやすく、例えば成形時における加熱や製品の使用条件下における加熱により、機械的強度などの物性が低下したり、酸素による酸化劣化を受けやすい欠点を有する。

この欠点は、ガラス転移点が比較的低くて低い温度で成形することのできる樹脂においてはとまかく、ガラス転移点が高くて成形温度を高くする必要がある樹脂については、成形時に上述の熱劣化が顕著に起こるため致命的である。

れた炭素数1~10の炭化水素基、

$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOR}^1$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OCOR}^1$ 、

$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OR}^1$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CN}$ 、

$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CONR}^2\text{R}^3$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOZ}$ 、

$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OCOZ}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OZ}$ 、

$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{W}$ または X と Y から構成された

$\begin{array}{c} \text{-CO} \\ \text{-CO} \end{array} > \text{O}$ 若しくは $\begin{array}{c} \text{-CO} \\ \text{-CO} \end{array} > \text{NR}^4$ を示し、

X および Y の少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基（ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数1~20の炭化水素基、Z はハロゲン原子で置換された炭化水素基、W は $\text{Si(R}^5)_3$ 、 D_3 、 $\text{(R}^5\text{は炭素数1~10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、-OCOR}^6\text{または-OR}^6\text{(R}^6\text{は炭素数1~10の炭化水素基を示す)、pは0~3の整数を示す)、nは0~10の整数を示す。)}であり、mは0または1である。〕。$

以下、本発明について具体的に説明する。

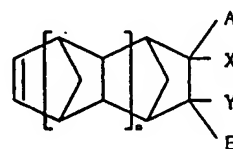
本発明の方法においては、ゴム質不飽和重合体

本発明は、上記の問題点を解決し、優れた耐衝撃性と優れた熱安定性とを有する樹脂の製造方法を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明に係る耐衝撃性樹脂の製造方法は、ゴム質不飽和重合体の存在下において、下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性不飽和環状化合物をメタセシス開環重合させて得られる共重合体を、更に水素添加することによって特徴とする。

一般式(1)



〔式中AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、

XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換さ

の存在下において、上記の一般式(1)で表わされるノルボルネン誘導体よりなる単量体（以下、「特定単量体」という）を単独でメタセシス開環重合させることにより得られる共重合体または特定単量体をこれと共重合可能な共重合性不飽和環状化合物と共にメタセシス開環重合させることによって得られる共重合体（以下、これらを「グラフト共重合体」という）を、更に水素添加して耐衝撃性樹脂を得る。

上記の特定単量体の具体例としては、

5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-イソプロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-(2-メチルプロポキシ)カルボニルビシ
クロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-(1,2-ジメチルエトキシ)カルボニルビシ
クロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-(4'-ヒープチルシクロヘキシルオキシ)
カルボニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-
エン、
5-フェノキシカルボニルビシクロ [2.2.1]
ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ
[2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-プロポキシカルボニルビシク
ロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-イソプロポキシカルボニルビ
シクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-ブトキシカルボニルビシクロ

8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0,
1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4.4.
0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ
[4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0,
1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-(2-メチルプロポキシ)カルボニルテト
ラシクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセ
ン、
8-(1-メチルプロポキシ)カルボニルテト
ラシクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセ
ン、
8-(2,2-ジメチルエトキシ)カルボニルテト
ラシクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセ
ン、
8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシ
クロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-(4'-ヒープチルシクロヘキシルオキシ)カ

[2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-(2-メチルプロポキシ)カ
ルボニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エ
ン、
5-メチル-5-(1,2-ジメチルエトキシ)カ
ルボニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エ
ン、
5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボ
ニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-(4'-ヒープチルシクロヘキ
シルオキシ)カルボニルビシクロ [2.2.1]
ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシク
ロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
5-シアノビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エ
ン、
5-メチル-5-シアノビシクロ [2.2.1] ヘ
プト-2-エン、
8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0,
1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、

ルボニルテトラシクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]
-3-ドデセン、
8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4.4.
0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシ
クロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシ
クロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-プロポキシカルボニルテトラ
シクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテ
トラシクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデ
セン、
8-メチル-8-ブトキシカルボニルテトラシ
クロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-メチル-8-(2-メチルプロポキシ)カ
ルボニルテトラシクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]
-3-ドデセン、
8-メチル-8-(1-メチルプロポキシ)カ
ルボニルテトラシクロ [4.4.0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]

-3-ドデセン、
 8-メチル-8-(2,2-ジメチルエトキシ)カルボニルテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]
 -3-ドデセン、
 8-メチル-8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、
 8-メチル-8-(4'-ヒープチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、
 8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、
 8-シアノテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]
 -3-ドデセン、
 8-メチル-8-シアノテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

などを挙げる事ができる。これらの化合物は、その1種のみでなく、2種以上を特定単量体として用いることもできる。

本発明の方法において、特に耐熱性の優れたも

[4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}]ドデカ-3-エンなどを挙げる事ができる。

本発明の方法において用いるゴム質不飽和重合体は、分子鎖中に不飽和結合を有するゴム質重合体である。その具体例としては、ブタジエンゴム、ランダムおよびブロックのステレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンオレフィンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、天然ゴム、ブチルゴム、イソブレンステレンブロック共重合体などを挙げる事ができる。

このゴム質不飽和重合体の割合は、得られるグラフト共重合体の全体に対して1~60重量%、好ましくは1~40重量%とされる。ゴム質不飽和重合体の割合が60重量%を超えると、最終的に得られる樹脂に十分な熱安定性および機械的性質を得ることができないので好ましくない。また、ゴム質不飽和重合体の割合が1重量%未満では十分な耐衝撃性を得ることができない。

更に、本発明の方法に用いるゴム質不飽和重合

のを得る場合には、特定単量体としてテトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体を主成分として用いることが好ましい。また、更に成形性の優れたものを得る場合には、テトラシクロ [4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体とビシクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン誘導体とを組み合わせて用いることが好ましい。

以上のような極性基を有する特定単量体を用いることにより、十分大きな耐衝撃性を有する重合体を得ることができる。

上記の特定単量体は単独で用いてもよいが、当該特定単量体と共にこれと共重合可能な共重合性不飽和環状化合物を用いることもできる。共重合性不飽和環状化合物の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、ノルボルネン、4-エチリデンノルボルネン、5-メチルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロ [4,4,1^{2,5},1^{7,10},0^{1,6}]ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ

体の屈折率は特に限定されないが、当該ゴム質不飽和重合体を水素添加して得られる水素添加ゴム質重合体の屈折率と、前記特定単量体または特定単量体およびこれと共重合可能な共重合性不飽和環状化合物をメタセシス開環重合して得られる重合体の水素添加物の屈折率との差が0.05以下、好ましくは0.03以下になるようなゴム質不飽和重合体を用いることにより、透明性の高い耐衝撃性樹脂を得ることができる。

特定単量体または特定単量体およびこれと共重合可能な共重合性不飽和環状化合物は、ゴム質不飽和重合体の存在下でメタセシス触媒により開環重合される。上記メタセシス触媒とは、通常、(a) W、Mo および Re の化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表 I A、II A、II B、III A、IV A あるいは IV B 族元素の化合物で少なくとも1つの元素-炭素結合あるいは元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒であるが、触媒活性を高めるために添加剤が添加されたものであっても

よい。

(a)成分として適当なW、MoあるいはReの化合物は、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体、およびその誘導体、あるいはこれらの組合せであるが、WおよびMoの化合物、特にこれらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物およびアルコキシハロゲン化物が、重合活性の高さおよび実用性の点から好ましい。また反応によって上記の化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いてもよい。これらの化合物は適当な錯化剤、例えば $P(C_2H_5)_3$ 、 C_2H_5N などによって錯化されていてもよい。

好ましく用いられるメタセシス触媒の具体例としては、例えば WCl_6 、 WCl_5 、 WCl_4 、 WBr_6 、 WBr_5 、 WBr_4 、 $MoCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $ReCl_6$ 、 $WOCl_4$ 、 $MoOCl_4$ 、 $ReOCl_4$ 、 $ReOBr_3$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $WCl_5(OC_2H_5)_2$ 、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $(C_2H_5)_3AlO(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_3AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(iso-C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(iso-C_2H_5)_2Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_2$ 、 $(CH_3)_3Ga$ 、 $(CH_3)_3Sn$ 、 $(n-C_4H_9)_3Sn$ 、 $(C_2H_5)_3SiH$ 、 $(n-C_4H_9)_3Al$ 、 $(n-C_4H_9)_3Al$ 、 LiH 、 NaH 、 B_2H_6 、 $NaBH_4$ 、 AlH_3 、 $LiAlH_4$ 、および TiH_4 などが挙げられる。また、反応によってこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いることもできる。

特に好ましいものの例としては、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(CH_3)_2Al_2Cl_2$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_2$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(iso-C_2H_5)_2Al$ 、 $(iso-C_2H_5)_2AlH$ 、 $(n-C_4H_9)_3Al$ 、 $(n-C_4H_9)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ などを挙げることができる。

$W(OC_2H_5)_6Cl_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_6Cl_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_6$ 、 $MoO_2(acac)_3$ 、 $W(OCOR)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_2H_5)_3$ 、 $WCl_5 \cdot P(C_2H_5)_3$ 、 $WCl_5 \cdot C_2H_5N$ 、 $W(CO)_5 \cdot P(C_2H_5)_3$ 、 $W(CO)_5 \cdot (CH_3)_3CN$ などが挙げられる。これらのうち特に好ましい化合物としては、 $MoCl_5$ 、 $Mo(OC_2H_5)_6Cl_2$ 、 WCl_5 、 $W(OC_2H_5)_6Cl_2$ などが挙げられる。

(b)成分として適当な化合物は、周期律表のIA、IIA、IIB、IIIA、IVAまたはIVB族元素の有機金属化合物並びに水素化合物である。具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $n-C_4H_9Na$ 、 C_2H_5Na 、 CH_3MgI 、 C_2H_5MgBr 、 CH_3MgBr 、 $n-C_4H_9MgCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $t-C_4H_9MgCl$ 、 $CH_2=CHCH_2MgCl$ 、 $(C_2H_5)_2Zn$ 、 $(C_2H_5)_2Cd$ 、 $CaZn(C_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3B$ 、 $(C_2H_5)_3B$ 、 $(n-C_4H_9)_3B$ 、 $(CH_3)_2Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(CH_3)_3Al_2Cl_2$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、

(a)成分と(b)成分との量的関係は、金属原子比で(a):(b)が1:1~1:40、好ましくは1:2~1:20の範囲とされる。

上記の(a)成分および(b)成分の二成分から調製されたメタセシス開環重合触媒は、通常、上記の本発明において用いられる原料単量体のメタセシス開環重合反応において高い触媒活性を有するが、更に次に挙げるような(c)成分よりなる活性化剤を添加することによって、一層高い活性を有する触媒として使用することができる。

斯かる(c)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に好適に使用される化合物には次のものが含まれる。

(1)単体カウ素、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $BF_3O(C_2H_5)_2$ 、 $BF_3O(n-C_4H_9)_2$ 、 $BF_3 \cdot 2C_2H_5OH$ 、 $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ 、 BF_3 ・尿素、 BF_3 ・トリエタノールアミン、 BF_3 ・ピペリジン、 $BF_3 \cdot C_2H_5NH_2$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 などのカウ素化合物、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $SiCl_4$ などの

- ケイ酸化合物、
- (2) アルコール類、ヒドロパーオキシド類およびパーオキシド類、
- (3) 水、
- (4) 酸類、
- (5) アルデヒド、エステルおよびケトンなどのカルボニル化合物およびそのオリゴマーまたは重合物、
- (6) エチレンオキシド、エピクロルヒドリン、オキセタンなどの環状エーテル類、
- (7) N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モルホリン、ピペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、
- (8) N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミンなどのN-ニトロソ化合物、
- (9) トリクロルメラミン、N-クロルサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどのS-ClまたはN-Cl基を含む化合物
- また、(a)成分と(c)成分の目的関係は、添加する

ン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、1,4-ブタンジオールジメチルエーテル、1,4-ブタンジオールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒を挙げることができる。

これらの溶媒は、その1種のみでなく、2種以上を用いることもできる。

上記の溶媒のうち、特に好ましい溶媒としてはシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジメトキシエタン、酢酸ブチルおよびこれらの混合溶媒を挙げることができる。

メタセシス開環重合反応において、得られるグラフト共重合体の分子量は、メタセシス重合触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量並びに単体濃度などの反応条件を変えることにより調節することができるが、通常は適宜の分子量を調節

(c)成分の種類によってきわめて多岐に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合(c)/(a) (モル比) の値が0.005~10、好ましくは0.05~2.0の範囲とされる。

メタセシス開環重合反応において用いられる溶媒としては、ゴム質不飽和重合体、特定単体および共重合性不飽和環状化合物を溶解し得るものでなければならないが、メタセシス開環重合により得られるグラフト共重合体を溶解し得ることは必ずしも必要ではない。この溶媒はメタセシス重合反応を阻害するものであってはならない。

このような目的に適合した溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、デカリンなどの飽和炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタ

ンの適量を重合反応系に添加することによってグラフト共重合体の分子量を調節することが好ましい。斯かる分子量調節剤としては、エチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテンなどを挙げるができる。グラフト共重合体の分子量は、クロロホルム中30℃で測定される溶液粘度が η_{inh} で0.4~1.5の範囲となるものが好ましい。

以上のようにして得られるグラフト共重合体は、適当な水素添加触媒によって水素添加され、グラフト共重合体中の炭素-炭素不飽和結合の全部または一部が飽和される。

水素添加反応は、通常の方法、すなわち、グラフト共重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧~300 気圧、好ましくは3~200 気圧の水素ガスを0~200℃、好ましくは20~180℃で作用させることによって行なわれる。

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均

一系触媒および均一系触媒が公知である。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／ローブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

水素添加反応は固定床でも、懸濁床でも行うことができる。

水素添加反応のために用いる溶媒は、メタセシス開環重合反応に用いることのできる溶媒のうち炭素-炭素不飽和結合を有しない溶媒を好ましく使用することができる。しかし、用いる水素添加触媒の種類によっては、ハロゲン原子が水素添加

反応を阻害することがあり、この場合にはハロゲン原子を含有する溶媒の使用は避ける必要がある。

水素添加反応に用いる溶媒の好ましい具体例としては、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、デカリンなどの炭化水素系溶媒およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。

水素添加反応において、得られる水素添加重合体の水素添加率は、通常50%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上とされる。そしてこのように十分に高い水素添加率で水素添加を行うことにより、優れた熱安定性を有する耐衝撃性樹脂を得ることができ、例えば高温に長時間加熱した場合にも、なお十分高い耐衝撃性を有する成形品を得ることができる。また、当該樹脂が透明なものであるときは、高温に長時間加熱した場合にも着色することが大幅に抑制される。しかし水素添加率が50%未満の場合には、最終的に得られる樹脂の熱安定性が十分なものとならない。

以上のように、グラフト共重合体を水素添加することにより得られる水素添加重合体は、優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時の加熱や製品使用時の加熱によって特性の劣化が生ずることがない。

本発明の方法によって得られる耐衝撃性樹脂には、公知の酸化防止剤や紫外線吸収剤などを添加することができ、これによって更に樹脂の特性の安定化を図ることができる。

また、滑剤などの添加剤を添加することにより加工性の向上を図ることができる。

本発明の方法による耐衝撃性樹脂は、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法などの公知の成形加工方法により成形品とすることができる。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、メタセシス開環重合体により得られるグラフト共重合体の高い耐衝撃性を損なうことなく、優れた熱安定性を有する耐衝撃性樹脂を得ることができる。そして、特にメタセシス開環重合時に存在させるゴム質不飽和重合

体を適当に選ぶことにより、透明性の高い耐衝撃性樹脂を得ることができる。従って本発明の方法によって得られる耐衝撃性樹脂は、公知の方法により種々の成形品とすることができ、耐衝撃性および熱安定性を必要とする様々な用途に適用することができる。

〔実施例〕

以下本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

以下の実施例において各種の物性は次のような条件で測定した。また、得られた重合体が透明なものについては、光線透過率および黄色味(YI)の測定も行った。

〔固有粘度〕

重合体濃度が0.5g/dlとなるクロロホルム溶液を調製し、この溶液の粘度をウペローデ粘度計を用いて30℃で測定した。固有粘度 η_{inh} は比粘度(t/t_0)と溶液の濃度C(g/dl)から、式

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(t/t_0)}{C} \quad (dl/g)$$

により算出した。

(水素添加率)

グラフト共重合体と、これを水素添加してなる水素添加重合体のそれぞれについてプロトンNMRを測定し、芳香族系水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の変化量から水素添加率を算出した。

(ダインスタット衝撃強度)

プレス成形機により、一定の厚さ(2mm以上)の樹脂成形片を作製してこれを試験片とし、英国規格BS-1330に準拠して測定した。

(ガラス転移点)

示差熱計(DSC)により、窒素雰囲気下で20℃/minの昇温速度で測定した。

(灼色味(YI))

ASTM D 1003に準拠して測定した。

実施例1

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{3,6}]-3-ドデセン(以下「特定単量体1」という)45gと、スチレン含

層を除去した後、再びメタノールを加えて攪拌、静置して上層を除去した。同様の操作を更に1回行い、得られた下層をシクロヘキサンおよび1,2-ジメトキシエタンで適宜希釈して濃度5重量%のグラフト共重合体のシクロヘキサン/1,2-ジメトキシエタン溶液を得た。

このグラフト共重合体溶液に、水素添加触媒としてパラジウム量が5重量%のパラジウム/アルミナ(日本エンゲルハルト社製)10gを加え、オートクレーブ中で水素ガス圧30kg/cm²、温度65℃で4時間加熱することにより水素添加反応を行った。反応後、水素添加触媒を濾過によって除き、これにメタノールを加えて水素添加重合体を凝固させた。

この水素添加重合体を乾燥させた後、260~300℃でプレス成形を行って試験片を作製し、諸物性の測定を行った。また一部のものについて、当該試験片を温度120℃で200時間加熱処理した後、同様にして諸物性の測定を行った。

メタセシス開環重合に用いた特定単量体および

図24重量%、ビニル含量29重量%の溶液重合により得られたスチレンブタジエンゴム(以下、「溶液重合SBR」という)「SL556」(日本合成ゴム製)5gと、シクロヘキサン120gと、1,2-ジメトキシエタン30gと、1-ヘキセン3gとを500mlのセパラブルフラスコに仕込み、更に、濃度0.96mol/lのジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液を0.9ml加えた。

一方、別のフラスコに濃度0.05mol/lの六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液5mlと、濃度0.1mol/lのパラアルデヒドの1,2-ジクロロエタン溶液とを入れて混合し、この混合触媒溶液1.3mlをセパラブルフラスコ中の混合物に添加した。

次に、このセパラブルフラスコ中の混合物を80℃で3時間攪拌することによりメタセシス開環重合反応を行い、得られたグラフト共重合体溶液に、トリエタノールアミン10gおよびメタノール75gを加えて30分攪拌して静置したところ、グラフト共重合体溶液は2層に分層された。このうち上

層を除去した後、再びメタノールを加えて攪拌、静置して上層を除去した。同様の操作を更に1回行い、得られた下層をシクロヘキサンおよび1,2-ジメトキシエタンで適宜希釈して濃度5重量%のグラフト共重合体のシクロヘキサン/1,2-ジメトキシエタン溶液を得た。

実施例2

水素添加反応時の水素ガス圧を115kg/cm²に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例3

特定単量体1の量を47.5g、溶液重合SBRの量を2.5g、水素添加触媒の量を22.5g、水素添加反応時の水素ガス圧を115kg/cm²に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例4

特定単量体1の量を37.5g、溶液重合SBRの量を12.5g、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を115kg/cm²に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例5

水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を115kg/cm²に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例6

特定単量体1の量を40g、溶液重合SBRの量を10g、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例7

特定単量体1の量を40gに変更し、ゴム質不飽和重合体として、スチレン含量23.5重量%の乳化重合により得られたスチレンブタジエンゴム(以下「乳化重合SBR」という)「#1502」(日本合成ゴム製)10gを用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた水素添加重合体は高い透明性を有するものであった。これは、乳化重合SBRの水素添加物の屈折率 n_D^{25} は1.53であり、一方特定単量体1をメタセシス開環重合して得られる重合体の屈折率 n_D^{25} は1.52で互いに近似しているためと考えられる。

実施例8

特定単量体1に代えて8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{3,5}.1^{7,10}]

実施例11

ゴム質不飽和重合体として、ジエン成分がエチリデンノルボルネンであり、ヨウ素価が19のエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー「EP96」(日本合成ゴム製)を5g用い、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例12

特定単量体1の40.5gと、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(以下「特定単量体3」という)4.5gとを用い、ゴム質不飽和重合体としてスチレン-ブタジエン比が40/60のスチレン-ブタジエン-スチレンブロックポリマー「TR2000」(日本合成ゴム製)を5g用い、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例13

特定単量体1を40.5g、ゴム質不飽和重合体

-3-ドデセン(以下「特定単量体2」という)

の45gを用い、ゴム質不飽和重合体として1.4シス体含量が96%の溶液重合SBR「BR11」(日本合成ゴム製)5gを用い、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例9

特定単量体2を45g、ゴム質不飽和重合体としてシス体含量が98%のイソブレンゴム「IR2201」(日本合成ゴム製)を5g用い、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。

実施例10

ゴム質不飽和重合体として結合アクリロニトリルが29重量%のニトリルゴム「N541」(日本合成ゴム製)を5g用い、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。

としてスチレン-プロピレン比が15/85のスチレン-プロピレン-ブタジエンブロックポリマー「S1S5000」(日本合成ゴム製)を5g用い、水素添加触媒の量を20g、水素添加反応時の水素ガス圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。

比較例1

実施例7で得られたグラフト共重合体を水素添加せずにメタノール凝固によって精製し、プレス成形を試みたが重合体の着色とゲル化が激しく正常な成形品は得られなかった。

比較例2

特定単量体1の50gを、溶液重合SBRを使用しないでメタセシス開環重合させてグラフト共重合体を得た。

得られたグラフト共重合体について、水素添加触媒の量を20g、水素添加時の水素圧を $115\text{kg}/\text{cm}^2$ に変更した以外は実施例1と同様にして水素添加反応を行った。そして実施例1と同様にして処理および測定を行った。

比較例 3

比較例 2 によって得られた水素添加重合体 40 g と、溶液重合 SBR「SL556」10 g とを 260 °C に加熱したラゴプラストミル（東洋精機製）中で十分混合した。そして実施例 1 と同様に処理および測定を行った。

比較例 4

水素添加率を 48 % とした以外は実施例 7 と同様にを行った。

比較例 5

特定単量体 1 に代えて 8-エチリデン-テトラシクロ [4.4.1.1^{2,5}.1^{3,4}.0^{1,6}] ドデカ-3-エン（以下「特定単量体 4」という）を用いた以外は実施例 7 と同様にを行った。

第 1 表

| 例 | 特 定 単 量 体 | | ゴ ム 質 不 飽 和 重 合 体 | | 水 素 ガ ス 圧 (Kg/cm ²) | 触 媒 量 (重量部) | 水 素 添 加 率 (%) | |
|--------|--------------------|---------|-------------------|-----|------------------------------------|----------------|---------------|------|
| | 種 類 | 重量部 | 種 類 | 重量部 | | | オレフィン系 | 芳香族系 |
| 実施例 1 | 特定単量体 1 | 90 | SL556 | 10 | 30 | 20 | 94 | 0 |
| 実施例 2 | 特定単量体 1 | 90 | SL556 | 10 | 115 | 20 | 95 | 0 |
| 実施例 3 | 特定単量体 1 | 95 | SL556 | 5 | 115 | 45 | 99 以上 | 14 |
| 実施例 4 | 特定単量体 1 | 75 | SL556 | 25 | 115 | 40 | 99 以上 | 78 |
| 実施例 5 | 特定単量体 1 | 90 | SL556 | 10 | 115 | 40 | 99 以上 | 55 |
| 実施例 6 | 特定単量体 1 | 80 | SL556 | 20 | 115 | 40 | 99 以上 | 0 |
| 実施例 7 | 特定単量体 1 | 80 | #1502 | 20 | 30 | 20 | 75 | 0 |
| 実施例 8 | 特定単量体 2 | 90 | BR11 | 10 | 115 | 40 | 99 以上 | — |
| 実施例 9 | 特定単量体 2 | 90 | IR2201 | 10 | 115 | 40 | 99 以上 | — |
| 実施例 10 | 特定単量体 1 | 90 | N541 | 10 | 115 | 40 | 99 以上 | — |
| 実施例 11 | 特定単量体 1 | 90 | EP96 | 10 | 115 | 40 | 99 以上 | — |
| 実施例 12 | 特定単量体 1 特定単量体 3 | 81 9 | TR2000 | 10 | 115 | 40 | 99 以上 | 0 |
| 実施例 13 | 特定単量体 1 特定単量体 3 | 81 9 | SIS5000 | 10 | 115 | 40 | 99 以上 | 0 |
| 比較例 1 | 特定単量体 1 | 80 | #1502 | 20 | — | — | 0 | 0 |
| 比較例 2 | 特定単量体 1 | 100 | — | — | 115 | 30 | 99 以上 | 0 |
| 比較例 3 | 特定単量体 1 | 80 | SL556 | 20 | — | — | 99 以上 | 0 |
| 比較例 4 | 特定単量体 1 | 80 | #1502 | 20 | 30 | 10 | 48 以上 | 0 |
| 比較例 5 | 特定単量体 4 | 80 | #1502 | 20 | 115 | 40 | 99 以上 | 0 |

第 2 表

| 例 | 加熱処理前 | | | | | 加熱処理後 | |
|--------|--------------------------------|----------------------------|-------------------|-----------|-------------|----------------------------|-------------|
| | 固有粘度 η_{inh} (dl/g) | ダインスタット 衝撃強度 (kg・cm) | ガラス 転移点 (℃) | 光線 透過率 | 黄色味 (YI) | ダインスタット 衝撃強度 (kg・cm) | 黄色味 (YI) |
| 実施例 1 | 0.85 | 26.0 | 170 | — | — | 24.5 | — |
| 実施例 2 | 0.92 | 24.9 | 170 | — | — | 22.8 | — |
| 実施例 3 | 0.97 | 8.0 | 170 | — | — | — | — |
| 実施例 4 | 0.96 | 29.2 | 170 | — | — | — | — |
| 実施例 5 | 0.86 | 8.5 | 170 | — | — | — | — |
| 実施例 6 | 0.70 | 16.9 | 170 | — | — | — | — |
| 実施例 7 | 0.98 | 9.3 | 170 | 85 | 2.1 | 8.5 | 3.5 |
| 実施例 8 | 0.85 | 23.0 | 135 | — | — | — | — |
| 実施例 9 | 0.92 | 25.0 | 135 | — | — | — | — |
| 実施例 10 | 0.98 | 15.2 | 170 | — | — | — | — |
| 実施例 11 | 0.88 | 13.6 | 170 | — | — | — | — |
| 実施例 12 | 0.97 | 8.0 | 138 | — | — | — | — |
| 実施例 13 | 0.96 | 29.2 | 138 | — | — | — | — |
| 比較例 1 | 0.98 | — | 204 | — | — | — | — |
| 比較例 2 | 0.88 | 7.0 | 170 | — | — | — | — |
| 比較例 3 | 0.88 | 7.5 | 170 | — | — | 2.5 | — |
| 比較例 4 | 0.95 | 9.5 | 170 | 80 | 7 | 3.0 | 50以上 |
| 比較例 5 | 0.86 | 3.5 | 140 | — | — | 2.2 | — |

第1表および第2表の結果から、本発明による耐衝撃性樹脂は、高温に長時間加熱された場合にも、なお十分高い耐衝撃性を有することが明らかであり、また着色が少ないことが明らかである。

これに対し、比較例の結果から、本発明の条件が満足されていない場合、すなわち、ゴム質不飽和重合体を使用されない場合(比較例2)、ゴム質不飽和重合体が単に混合される場合(比較例3)、水素添加が不十分である場合(比較例4)および単量体が極性基を有しない場合(比較例5)の場合には、優れた耐衝撃性と優れた熱安定性を有する樹脂を得ることができない。

代理人 弁理士 大 井 正 彦